



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 483 479 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91114492.1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07F 7/18, B01J 31/00**

22 Anmeldetag: **29.08.91**

30 Priorität: **31.10.90 DE 4034613**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.05.92 Patentblatt 92/19**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20**  
**W-4370 Marl 1(DE)**

72 Erfinder: **Bernhardt, Günther, Dr.**  
**Rheinstrasse 33**  
**W-5205 St. Augustin 2(US)**  
Erfinder: **Haas, Margret**  
**Uerdinger Strasse 7**  
**W-5200 Köln 60(DE)**  
Erfinder: **Kragl, Heinz**  
**Eichendorffstrasse 25**  
**W-5210 Troisdorf 15(DE)**  
Erfinder: **Larson, Gerald Louis, Prof.Dr.**  
**Stormstrasse 10**  
**W-5210 Troisdorf 1(DE)**

54 **Alkoxysilylgruppen aufweisende Pyridiniumsalze.**

57 Es werden neue, Alkoxysilylgruppen aufweisende Pyridiniumsalze, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung beschrieben. Die neuen Verbindungen können als Phasentransfer-Katalysatoren für die Herstellung von Methacryloxy- und Acryloxyalkylalkoxysilanen eingesetzt werden.

EP 0 483 479 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Alkoxysilylgruppen aufweisende Pyridiniumsalze, deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

In der japanischen Patentanmeldung 51348/65 ist die Herstellung von Methacryloxyalkylalkoxysilanen und Acryloxyalkylalkoxysilanen aus Alkalimethacrylaten oder -acrylaten und Chloralkylalkoxysilanen unter Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen als Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalysatoren beschrieben. Als Reaktionstemperaturen werden 140 bis 180 °C angegeben. Nach C. M. Starks und C. Liotta (Phase Transfer Catalyses, Academic Press, New York 1978, Seite 64) verlieren Ammoniumsalze aber schnell ihre Aktivität oberhalb 110 bis 120 °C. Dies erklärt die niedrigen Ausbeuten des in der japanischen Anmeldung beanspruchten Verfahrens.

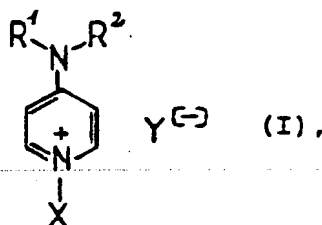
Durch den thermischen Zerfall der quaternären Ammoniumsalze in Gegenwart von Alkalimethacrylaten oder -acrylaten werden als Begleitprodukte tertiäre Amine und Alkylmethacrylate oder -acrylate gebildet, die aufgrund eines ähnlichen Siedeverhaltens nur schwer von Methacryloxyalkylalkoxysilanen oder Acryloxyalkylalkoxysilanen destillativ zu trennen sind.

Methacryloxy- und Acryloxyalkylalkoxysilane sind sowohl häufig verwendete Haftvermittler in Schichten für z. B. Glasfasern als auch technisch interessante Comonomere für die Herstellung von Dichtungsmassen und feuchtigkeitshärtenden Lacksystemen. Dem Fachmann ist aber bekannt, daß für eine technische Anwendung dieser Methacryloxy- oder Acryloxy-alkylalkoxysilane, z. B. in Glasfaserschichten oder in Polymerisationsreaktionen, eine hohe Reinheit erforderlich ist.

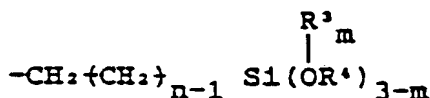
Es bestand daher das Problem, Phasentransfer-Katalysatoren für die Herstellung von Methacryloxy- und Acryloxyalkyl-alkoxysilanen bereitzustellen, die eine höhere Temperaturstabilität aufweisen als die bekannten quaternären Ammoniumsalze und gleichermaßen zu hohen Ausbeuten und großen Reinheiten der Silane führen, ohne daß kostspielige Reinigungsverfahren notwendig sind.

Im folgenden werden die Methacryloxy- und Acryloxyalkylalkoxysilane auch als Acrylsilane bezeichnet.

Das Problem wurde durch Auffinden neuer, Alkoxysilylgruppen aufweisender Pyridiniumsalze der allgemeinen Formel I

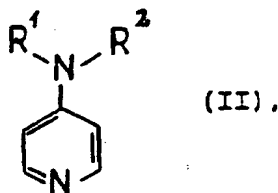


gelöst, in der  $Y^{(-)}$  für ein Halogenidion,  $R^1$  und  $R^2$  für gleiche oder ungleiche aliphatische Reste mit 1 bis 12 C-Atomen und/oder cycloaliphatische Reste mit 5 bis 7 C-Atomen und/oder Benzylreste stehen, oder gemeinsame Bestandteile einer Gruppierung  $\{CH_2\}_a$  sein können, worin a für 4 oder 5 oder 6 steht und der Ring zwischen zwei C-Atomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann und X ein Organosilanradikal

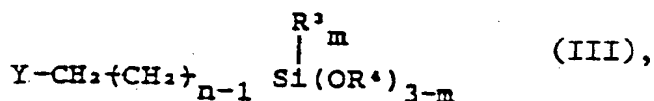


bedeutet, worin  $R^3$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,  $R^4$  für Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxyalkylgruppen mit einer Gesamt-C-Zahl von 2 bis 4, m für 0 oder 1 oder 2 und n für 1 oder 3 oder 4 stehen.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Pyridiniumsalze der allgemeinen Formel I ist dadurch gekennzeichnet, daß N,N-di-substituierte 4-Aminopyridine der allgemeinen Formel II



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obige Bedeutung haben, mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel III



in der Y Chlor oder Brom bedeutet und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, m und n die obige Bedeutung haben, umgesetzt werden.

N,N-di-substituierte 4-Aminopyridine der allgemeinen Formel II, die als Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäßen Pyridiniumsalze dienen, sind zum Beispiel:

4-Dimethylaminopyridin,  
 4-Diethylaminopyridin,  
 4-Di-n-butylaminopyridin,  
 4-Di-n-hexylaminopyridin,  
 4-(4'-Methylpiperidinyl)-pyridin,  
 4-Morpholinyl-pyridin,  
 4-Dicyclohexylaminopyridin,  
 4-Dibenzylaminopyridin oder  
 4-Piperidinyl-pyridin.

Als Beispiele für Halogenalkylsilane der allgemeinen Formel III, die mit den N,N-di-substituierten Pyridinen zu den erfindungsgemäßen Pyridiniumsalzen umgesetzt werden, werden genannt:

3-Chlorpropyltrimethoxysilan,  
 3-Chlorpropyltriethoxysilan,  
 Chlormethyltrimethoxysilan,  
 4-Chlorbutyltrimethoxysilan,  
 4-Chlorbutyltriethoxysilan,  
 3-Chlorpropyl-methyl-dimethoxysilan,  
 3-Chlorpropyl-dimethyl-methoxysilan,  
 3-Chlorpropyl-ethyl-dimethoxysilan,  
 Chlormethyl-dimethyl-methoxysilan,  
 3-Chlorpropyl-tris-(methoxyethoxy)silan oder  
 4-Chlorbutyl-tris-(methoxyethoxy)silan.

Die erfindungsgemäße Herstellung der neuen Pyridiniumsalze erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden N,N-di-substituierten 4-Aminopyridine mit Halogenalkylsilanen in Substanz oder unter Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels. Das Molverhältnis 4-Aminopyridin zu Halogenalkylsilan kann 1 : 1 bis 1 : 100 betragen. Vorteilhaft wird als Lösungsmittel überschüssiges Chloralkylsilan verwendet.

Andere geeignete Lösungsmittel sind:

Toluol,  
 Xylol,  
 Dimethylformamid,  
 Petrolether,  
 Methanol,  
 Ethanol oder  
 Chlorbenzol.

Die Herstellung der Pyridiniumsalze erfolgt bei 80 °C bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 140 °C.

Die gebildeten Salze können nach beendeter Reaktion durch Filtration oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden.

Die neuen, Alkoxysilylgruppen aufweisenden Pyridiniumsalze können als solche oder auch zusammen mit dem Lösungsmittel als Phasentransfer-Katalysatoren verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### 5 Beispiel 1

##### 1-(3'-Trimethoxysilylpropyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid

6,1 g (0,05 Mole) 4-Dimethylaminopyridin werden zusammen mit 9,9 g (0,05 Mole) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan in 50 g trockenem o-Xylol gelöst, und die Mischung wird für 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Von den sich ausbildenden zwei Phasen erstarrt die untere beim Abkühlen kristallin. Die Kristalle sind hygroskopisch und werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Nach Waschen mit 70 °C heißem o-Xylol und 50 °C heißem n-Hexan werden sie im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 14,4 g, entsprechend 90,2 % der Theorie. Das erhaltene Pyridiniumsalz weist einen Schmelzpunkt von 140 bis 142 °C auf. Die Chloridionen-Bestimmung nach Volhard ergibt: 10,99 % Chlor (berechnet: 11,05 %).

Elementaranalyse:		
Stickstoff:	gefunden 8,6 %,	berechnet 8,7 %
Silicium:	gefunden 8,9 %,	berechnet 8,8 %.

#### Beispiel 2

##### 1-(3'-Triethoxysilylpropyl)-4-(4'-methylpiperidiny)-pyridiniumchlorid

Entsprechend Beispiel 1 werden 5,3 g (0,03 Mole) 4-(4'-Methylpiperidiny)-pyridin mit 7,2 g (0,03 Mole) 3-Chlorpropyltriethoxysilan umgesetzt. Ausbeute an Pyridiniumsalz: 11,4 g, entsprechend einer Ausbeute von 91,3 % der Theorie. Chloridgehalt: gefunden 8,49 %, berechnet 8,52 %.

Elementaranalyse:		
Stickstoff:	gefunden 6,8 %,	berechnet 6,7 %.
Silicium:	gefunden 6,8 %,	berechnet 6,7 %.

#### Beispiel 3 (Anwendungsbeispiel)

1,74 g (0,015 Mole) 4-Dimethylaminopyridin werden in 201,5 g (1,015 Mole) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan gelöst, unter Rühren auf 135 °C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlung auf 60 °C werden 124,2 g (1 Mol) Kaliummethacrylat und 0,6 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin als Stabilisator hinzugefügt und die Mischung wieder auf 135 °C gebracht. Nach 1 Stunde wird abgekühlt, das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert und mit 80 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Es werden 228,1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 83 °C (0,4 mbar) erhalten. Bezogen auf eingesetztes Kaliummethacrylat beträgt die Ausbeute 92 %. Die Reinheit beträgt 99,0 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren von 4-Dimethylamino-pyridin nachweisbar.

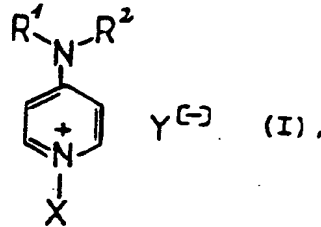
#### 50 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3)

124 g (1 Mol) Kaliummethacrylat werden mit 198,5 g (1 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3,0 g (0,016 Mole) Trimethylbenzylammoniumchlorid und 0,5 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin gemischt und unter Rühren auf 135 °C erhitzt. Nach 2 Stunden wird abgekühlt, der Salzanteil abfiltriert und mit 60 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert. Es werden 195 g Destillat vom Siedebereich 60 bis 86 °C (0,3 mbar) erhalten. Die gaschromatographische Analyse ergibt einen Anteil von 35,0 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, was einer Ausbeute von 14,1 %, bezogen auf eingesetztes Kaliummethacrylat, entspricht. Das Destillat

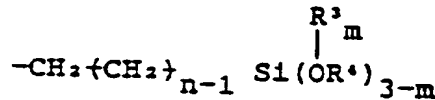
enthält 0,37 % Dimethylbenzylamin und 0,48 % Benzylmethacrylat. Durch Destillation über eine Füllkörperkolonne (Füllmaterial Raschig-Ringe) unter reduziertem Druck werden 28,5 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Kp 90 °C (1 mbar) erhalten. Die Reinheit beträgt nach gaschromatographischer Analyse 97,1 %.

## Patentansprüche

### 1. Alkoxysilylgruppen aufweisende Pyridiniumsalze der allgemeinen Formel I

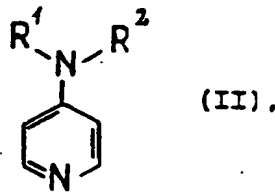


in der  $Y^-$  für ein Halogenidion,  $R^1$  und  $R^2$  für gleiche oder ungleiche aliphatische Reste mit 1 bis 12 C-Atomen und/oder cycloaliphatische Reste mit 5 bis 7 C-Atomen und/oder Benzylreste stehen, oder gemeinsame Bestandteile einer Gruppierung  $\{CH_2\}_a$  sein können, worin a für 4 oder 5 oder 6 steht und der Ring zwischen zwei C-Atomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Organosilanradikal

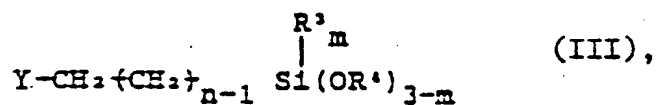


ist, worin  $R^3$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,  $R^4$  für Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxyalkylgruppen mit einer Gesamt-C-Zahl von 2 bis 4, m für 0 oder 1 oder 2 und n für 1 oder 3 oder 4 stehen.

### 2. Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilylgruppen aufweisenden Pyridiniumsalzen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß N,N-di-substituierte 4-Aminopyridine der allgemeinen Formel II



in der  $R^1$  und  $R^2$  für gleiche oder ungleiche aliphatische Reste mit 1 bis 12 C-Atomen und/oder cycloaliphatische Reste mit 5 bis 7 C-Atomen und/oder Benzylreste stehen, oder Gemeinsamer Bestandteil einer Gruppierung  $\{CH_2\}_a$  sein können, worin a für 4 oder 5 oder 6 steht und der Ring zwischen zwei C-Atomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel III



5

in der Y Chlor oder Brom bedeutet, R<sup>3</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>4</sup> für Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxyalkylgruppen mit einer Gesamt-C-Zahl von 2 bis 4, m für 0 oder 1 oder 2 und n für 1 oder 3 oder 4 stehen, umgesetzt werden.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 180 °C durchgeführt wird.
4. Verwendung der Pyridiniumsalze nach Anspruch 1 als Phasentransfer-Katalysatoren.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



European Patent  
Office

## EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 11 4492

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	US-A-4 418 195 (QUINLAN, P.M.) * the whole document * ---	1-3	C07F7/18 B01J31/00
A	US-A-3 700 844 (DOMBA, E.) * the whole document * ---	1-3	
A	TETRAHEDRON LETTERS vol. 25, no. 32, 1984, pages 3383 - 3386; BRUNELLE, D.J. ET AL: 'N-ALKYL-4-(N',N'-DIALKYLAMINO)PYRIDINIUM SALTS: THERMALLY STABLE PHASE TRANSFER CATALYSTS FOR NUCLEOPHILIC AROMATIC DISPLACEMENT' * the whole document * -----	4	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
			C07F B01J
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 10 JANUARY 1992	Examiner RINKEL L.J.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application I : document cited for other reasons ..... & : member of the same patent family, corresponding document	

